

MODIFIED POLYISOBUTENE AND PREPARATION THEREOF

Publication number: JP3056505

Publication date: 1991-03-12

Inventor: DEIITOMARU BENDAA; KURAUSU BURONSHIYUTERUTO; MARUCHIN FUITSUSHIYAA

Applicant: BASF AG

Classification:

- International: **C08F4/14; C08F8/08; C08F8/26; C08F4/00; C08F8/00;**
(IPC1-7): C08F8/08; C08F8/26

- European: C08F8/08

Application number: JP19900184377 19900713

Priority number(s): DE19893923527 19890715

Also published as:



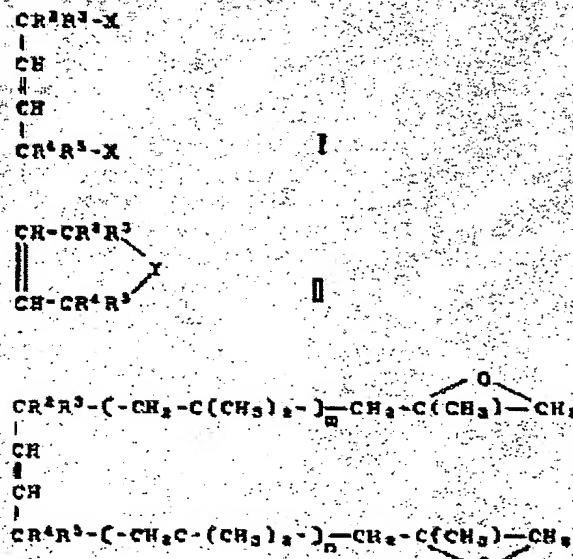
EP0410180 (A1)
DE3923527 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP3056505

Abstract of corresponding document: EP0410180

Modified polyisobutene of the general formula I in which R<2> to R<5> denotes hydrogen or alkyl or alkoxy, each having 1 to 20 C atoms, and m and n denote a degree of polymerisation of up to 1000.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

本発明は、イソブタジエンの新規変性ポリマー及びイソブテンのカルボカチオン性重合の反応生成物を脱ハロゲン化水素することにより得られるポリイソブテンの末端二重結合を選択的にエポキシ化することによるその製造に関する、
〔従来の技術〕

イソブテンのカルボカチオン性重合は、公知方法により一般構造 A 又は B



〔式中 R¹ はオノフイン性基を表わし、 X はハロゲン原子、アルコキシ基又はアルカノイルオキシ基を表わしかつ Y は酸素原子又は OCO- 基を表わす〕のオレフィン系開始剤を用いて達成される。共開始剤 (Coinitiator) として BC₈s が使用される。

オレフィン系開始剤は、芳香族開始剤に比べ

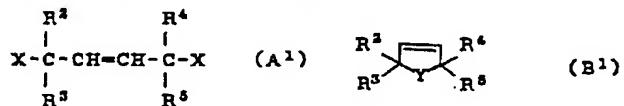
(1987) に記載されている。

大抵の使用範囲にとつて、重合の際に生じる末端基 -CH₂-C(CH₃)₂C₆H₅ は反応性が不十分なので、それのヒドロキシル基、カルボキシル基又はエポキシ基への変換が必要となる。この反応の中心的中間体段階は、 C₁- 末端基を有する前駆体から例えば X - CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-C(CH₃)₂C₆H₅ 末端基を有するテレケルである。オレフィン性開始テレケルは、この反応の後に、開始剤から由来する二重結合の他に 2 個の末端二重結合を有する。芳香性開始剤配列を有するテレケルにおけるさらなる反応は、芳香族化合物及び二重結合の異なる反応性により開始剤成分の所での副反応なしに進行する一方で、オレフィン系開始剤構造を有するテレケルにおいては、末端基と共に中心の二重結合も反応してしまうという危険がある。例えば、 O₂O₄ を用いての中心二重結合の分解は、ポリマー・ビュレチン

(Polymer Bulletin) 18 卷、 433 頁 (1987)

て、反応性連鎖末端と開始剤との副反応が避けられるという利点を有する。僅かな反応性に基づき、テレケル (Telechel) の価を激しく減少させるインダン構造は生じない [Polymer Bulletin ; 18 卷 123 頁 (1987) ; 20 卷 221 頁 (1988) ; 20 卷 229 頁 (1988)]。テレケルの官能性 (つまり反応性連鎖末端分) は、むしろ 2 の予測値に相当する。

本発明は、一般構造 A¹ 及び B¹ :



〔式中 R² ~ R⁵ は、それぞれ水素又は C- 原子 1 ~ 20 個を有するアルキル又はアルコキシであつてよい〕の開始剤化合物を使用する。

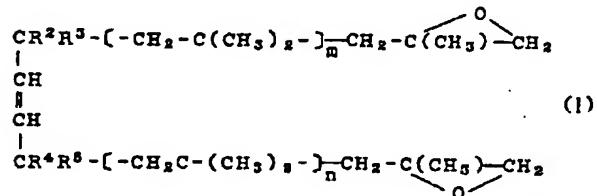
この様な開始剤は、ポリマー・ビュレチン (Polymer Bulletin) 21 卷、 5 ~ 12 頁及び 125 頁 (1989) 及び 18 卷、 433 頁

から公知である。イソブテンのオレフィン系開始テレケルとの反応は、この理由から従来、明らかに文献に記載されていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところで、オレフィン系開始剤を用いて開始されるイソブテンのオレフィン性末端基を有するテレケルは、選択的に、末端二重結合の所でエポキシ化可能であることが判明した。この際に、一般式 I の新規化合物が得られる。

従つて、本発明の目的物は、一般構造 I :



〔式中 n 及び O はそれぞれ重合度を表わし、特に 1000 までの数を表わす〕のイソブテンの変性ポリマーである。開始剤の二価の基 -CR²R³-CH=CH-CR⁴R⁵ 中で、 R² ~ R⁵ はそれ

それ水素、それぞれ C - 原子 20 個までを有するアルキル又はアルコキシを表わす。

〔課題を解決するための手段〕

このテレケルのエポキシ化は、フーベン - ウエイル (Houben - Weyl), Band VI / 3 に記載された方法に拠りうる。

エポキシ化剤の反応性は、作用の範囲選択性 (Regioselektivität) に何の影響も与えない。しかし殊に好適なエポキシ化剤は、*t*-ブチルペルオキシド及び過酸、例えば過安息香酸及び過ギ酸である。*t*-ブチルペルオキシドを用いて、エポキシ化を有利に、物質そのもので又は不活性溶剤中で、温度 60 ~ 120 °C で、好適な金属触媒を用いて実施する。

末端基 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4$ を有する最初の前生成物を製造するためには、先に記載の構造 A¹ 及び B¹ [式中 R² 及び R⁶ は水素、アルキル及びシクロアルキルを表わし、X はアルカノイルオキシ、アルコキシ又はハロゲンを表しかつ Y は酸素又は $-\text{O}-\text{CO}$ を表わす] の開始剤が有利で

と主鎖のプロトンでは異なることを認められる (Polymer Bulletin 3 卷, 339 頁 (1980); Polymer Bulletin 21 卷, 5 頁 (1989))。

$\delta = 1.67$ もしくは 1.96 ppm における末端メチル基及びメチレン基並びに $\delta = 1.1$ もしくは 1.4 ppm における非 - 末端メチル基及びメチレン基の共鳴の強度比から、平均分子量 Mn を計算した。この結果は、ポリイソブテン - 調正曲線での GPC - 測定並びに塩素測定により確認された。

オレフィン性末端基を有するテレケル

テレケルの $^1\text{H-NMR}$ - スペクトル中に、生じた $\delta = 4.62$ 、 4.85 及び 5.15 ppm で分離される $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ - 又は $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$ 構造を有していてよいオレフィン性末端基の信号が表われている。 5.30 ppm におけるオレフィン系開始配列の信号に対するこの共鳴の強度比から、脱ハロゲン化水素度を測定した。この測定を NMR - テスト結果と一致する塩素測定により補足した。

ある。

置換基 (R² ~ R⁶) ^{アルキル基又はシクロ}としてアルキル基を有するテレケルは、殊に有利である。

全てのハロゲンのオレフィン性末端基への定量的反応のために、THF 中に溶かし、4 倍過剰の *K* - *t* - プタノレートを加え、かつ還流下に 2 ~ 4 時間加熱する。*K* - *t* - プタノレートの代わりに *n* - アルコールのナトリウム塩を使用すると、 $\text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ - 末端基と共に僅かな $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$ - 末端基 (そのエポキシ化剤に対する反応性は非 - 末端二重結合の反応性よりも明らかに大きくかつ從つて同様に円滑にエポキシ化される) が生じる。

実験：

分析：

テレケルの特徴づけのために、塩素測定、GPC - 測定及び $^1\text{H-NMR}$ - スペクトルを使用した。

C4 - 末端を有するテレケル

$^1\text{H-NMR}$ - 分光法では、末端基のプロトン

エポキシ - 末端基を有するテレケル

エポキシ化の際に、末端 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ - 基は相当するエポキシ基に変換される。 $\delta = 2.65$ 及び 2.55 ppm (AB - スピニ系) におけるエポキシ基の信号に対する $\delta = 4.85$ 及び 4.62 ppm (AB - スピニ系) におけるオレフィン性共鳴の強度比から、変換率が測定できる。 5.30 ppm における開始剤配列の共鳴に対するエポキシ基 - 信号の強度比を、官能性の測定に使用した。全ての $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ - 基の定量的変換において、この比は 2 だつた。 $\delta = 1.1$ 及び 1.4 ppm における主鎖の強度比に対するエポキシ - 信号の強度比から、重合度の数平均及びそれに伴なう Mn が計算できる。

〔実施例〕

例 1

C4 - $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ - 末端基を有するテレケル

乾燥水冷器を備えた 4 L - 搅拌反応器中で、塩化メチル 2.5 L、三塩素ホウ素 200 ml、塩化メチレン 100 ml 及び 2, 2, 5, 5 - テト

ラメルジヒドロフラン 12.6 g を 15 秒間一緒に攪拌しあつ 5 分かかつてイソブテン 21.0 ml を滴加する。-40 °C で 6 時間攪拌しあつ引き続きメタノール 60.0 ml を滴加する。さらに加熱しあつ揮発性成分を蒸発させる。テレケルを、常法で水性後処理する。

例 2

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2$ - 末端基を有するテレケル 分子量 Mn 1500 g/mol を有する $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2$ - 末端基を有するテレケル 100 g を THF 500 ml 中に溶かしあつ K-ト-ブタノレート 7.5 g を加える。混合物を 48 時間還流下に加熱しあつ THF の除去後にトルオール中に入れ、水で抽出しあつ蒸発濃縮させる。

例 3

2-メチル-2,3-エポキシプロピル-末端基を有するテレケル

分子量 1500 g/mol を有するオレフィン性末端基を有するテレケル 100 g に、ト-ブタノール中のト-ブチルペルオキシドの 50 g

溶液 60 g 及び金属性触媒 1 g を加え、1 時間 80 °C までかつ引き続 2 時間 100 °C まで加熱する。真空中で蒸発濃縮させる。

例 4

分子量 1500 g/mol を有するオレフィン性末端基を有するテレケル 20 g を、エーテル 50 ml 中に溶かしあつ過酢酸 5 g、冰酢酸 1.5 ml 及びエーテル 150 ml からの混合物中に滴加する。反応混合物を、室温で 48 時間攪拌する。冷却下に苛性ソーダ液を用いて中和し、 Na_2SO_4 上で乾燥させかつ蒸発濃縮させる。末端基のエポキシ化は、定量的に進行する。

テレケル 3 個の $^1\text{H-NMR}$ -スペクトルを、第 1 図に示す。エポキシ-末端基を有するテレケルのスペクトルは、全ての末端二重結合の定量的変換を示している。

4 図面の簡単な説明

第 1 図は 3 種のテレケルの $^1\text{H-NMR}$ -スペクトルを示す図である。

代理人 弁理士 矢野 敏雄



第 1 図

